

**. WO2002088238A1 20021107 RUBBER COMPOSITION FOR TYRE RUNNING TREAD**

**Assignee/Applicant:** MICHELIN SOC TECH ; MICHELIN RECH TECH ; VASSEUR DIDIER ; LABAUZE GERARD **Inventor(s)** : VASSEUR DIDIER ; LABAUZE GERARD **Priority**

**(No,Kind,Date)** : FR0103356 A 20010312 I **Application(No,Kind,Date)**: EP0202558 W

20020308 **IPC**: 7C 08K 5/103 A **Language of Document**: FRE **Abstract**:

The invention concerns a crosslinkable or crosslinked rubber composition for use to produce a running tread of a tyre casing, and a tyre casing incorporating said running tread. The inventive rubber composition is based on: at least one or several diene elastomers, and a plasticizing agent including a glycerol oleic acid triester, and is such that said plasticizing agent comprises: in accordance with a mass fraction ranging between 45 % and 100 %, one or several compounds not extracted from petroleum, synthetic and/or natural, which include at least a glycerol fatty acid triester, such that the assembly formed by the fatty acid(s) comprise said oleic acid in a mass fraction not less than 60 %; and in a mass fraction ranging between 55 % and 0 %, one or several plasticizing oils derived from petroleum, of the paraffin, aromatic, naphthene type. The invention is particular applicable to tyre casings of the passenger vehicle type.

AB\_\_

**Legal Status:**

Date +/- Code Description

2002 (+) AK DESIGNATED STATES Kind code of corresponding patent document: A1; AE  
1107 AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM  
DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC  
LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO  
RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM ZW

2002 (+) AL DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS Kind code of  
1107 corresponding patent document: A1; GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG  
ZM ZW AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR  
IE IT LU MC NL PT SE TR BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ GW ML MR NE SN  
TD TG

2002 ENP ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: : JP; Corresponding patent  
1226 document: 2002 585532; Kind code of corresponding patent document: A;  
2003 121 EP: THE EPO HAS BEEN INFORMED BY WIPO THAT EP WAS DESIGNATED IN  
0102 THIS APPLICATION

2004 REG REFERENCE TO NATIONAL CODE : DE; : 8642;  
0129

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
7 novembre 2002 (07.11.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/088238 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08K 5/103, C08L 21/00, B60C 1/00

(74) Mandataire : HIEBEL, Robert; M. F. P. Michelin,  
SGD/LG/PI- F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand  
Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP02/02558

(22) Date de dépôt international : 8 mars 2002 (08.03.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/03356 12 mars 2001 (12.03.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) :  
SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];  
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : MICHE-  
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH];  
10 et 12, route Louis Braille, CH-1763 Granges-Paccot  
(CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : VASSEUR,  
Didier [FR/FR]; Rue Claudius Labrosse, F-63100 Cler-  
mont-Ferrand (FR). LABAUZE, Gérard [FR/FR]; 3, rue  
du Parc de Montjuzet, F-63100 Clermont-Ferrand (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TYRE RUNNING TREAD

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a crosslinkable or crosslinked rubber composition for use to produce a running tread of a tyre casing, and a tyre casing incorporating said running tread. The inventive rubber composition is based on: at least one or several diene elastomers, and a plasticizing agent including a glycerol oleic acid triester, and is such that said plasticizing agent comprises: in accordance with a mass fraction ranging between 45 % and 100 %, one or several compounds not extracted from petroleum, synthetic and/or natural, which include at least a glycerol fatty acid triester, such that the assembly formed by the fatty acid(s) comprise said oleic acid in a mass fraction not less than 60 %; and in a mass fraction ranging between 55 % and 0 %, one or several plasticizing oils derived from petroleum, of the paraffin, aromatic, naphthene type. The invention is particular applicable to tyre casings of the passenger vehicle type.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour consti-  
tuer une bande de roulement d'une enveloppe de pneumatique, et une enveloppe de pneumatique incorporant cette bande de rou-  
lement. Une composition de caoutchouc selon l'invention est à base d'au moins : un ou plusieurs élastomères diéniques, et un  
plastifiant comprenant un triester d'acide oléique de glycérol, et elle est telle que ledit plastifiant comprend : selon une fraction  
massique allant de 45% à 100%, un ou plusieurs composés non extraits du pétrole, synthétiques et/ou naturels, qui comprennent au  
moins un triester d'acide gras de glycérol, de telle manière que l'ensemble constitué par le ou les acides gras comprenne ledit acide  
oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 60% et selon une fraction massique allant de 55% à 0%, une ou plusieurs  
huiles plastifiantes extraites du pétrole, de type paraffinique, aromatique ou naphthénique. L'invention s'applique notamment à des  
enveloppes de pneumatique de type tourisme.

WO 02/088238 A1

Composition de caoutchouc pour bande de roulement de pneumatique.

La présente invention concerne une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'une enveloppe de pneumatique, et  
5 une enveloppe de pneumatique incorporant cette bande de roulement. L'invention s'applique notamment à des enveloppes de pneumatique de type tourisme.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant de bonnes propriétés mécaniques et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en  
10 oeuvre sous forme de compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la composition d'enveloppes de pneumatique, tels que des bandes de roulement, et afin d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite.

Parmi les nombreuses solutions proposées pour réduire l'hystérèse de compositions de  
15 bande de roulement et, par conséquent, la résistance au roulement de pneumatiques comportant de telles compositions, on peut par exemple citer les compositions décrites dans les documents de brevet US-A-4 550 142, US-A-5 001 196, EP-A-299 074 ou EP-A-447 066.

En plus de cette réduction de la résistance au roulement, il est également souhaitable  
20 d'améliorer l'adhérence sur sols secs ou humides de véhicules équipés de ces pneumatiques.

Des solutions proposées dans le passé pour améliorer certaines performances d'adhérence, telles que l'adhérence sur sols enneigés ou glacés, ont consisté à remplacer tout ou partie des huiles aromatiques, qui sont usuellement utilisées dans les bandes de roulement de pneumatique de type tourisme, par d'autres plastifiants spécifiques.

25 En effet, un inconvénient majeur de ces huiles aromatiques réside dans leur exsudation de la bande de roulement par compression lors d'un roulage prolongé, ainsi que dans leur migration vers des mélanges adjacents à ladite bande de roulement en raison de leur volatilité. Cette perte d'huile aromatique pour la bande de roulement se traduit par un tassement (c'est-à-dire une réduction de la hauteur moyenne des sculptures) et un durcissement de celle-ci et,  
30 par conséquent, par une déformation permanente de la bande de roulement qui pénalise notamment la performance d'adhérence.

Et cet inconvénient est d'autant plus marqué que la bande de roulement comprend une quantité plus élevée de charge renforçante, du fait que la quantité d'huile aromatique requise à titre de plastifiant est également plus élevée.

5 Parmi les solutions proposées pour pallier cet inconvénient, on peut notamment citer des plastifiants comprenant du trioctylphosphate ou un alkyloléate, en plus d'une huile aromatique.

10 Le document de brevet américain US-A-5 852 089 présente l'utilisation, dans une composition de bande de roulement majoritairement à base de caoutchouc naturel et chargée au noir de carbone, d'un plastifiant obtenu par estérification de la diglycérine ou d'un adduit d'oxyde d'alcène d'un alcool polyhydrique avec un acide gras insaturé, pour améliorer l'adhérence du pneumatique correspondant, en particulier sur un sol glacé.

15 Plus précisément, ce document divulgue, dans ses exemples de réalisation (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)), un plastifiant de type ester qui est présent selon une quantité de 7 pce (en association avec 10 pce d'huile aromatique) ou de 30 pce (sans huile aromatique) dans la composition de bande de roulement, et qui est constitué du produit de la réaction :

- de la diglycérine et de l'acide oléique, ou
- de la diglycérine et de l'acide linoléique, ou
- d'un adduit d'oxyde de propylène de la glycérine et de l'acide oléique, ou
- 20 - d'un adduit d'oxyde de propylène du triméthylolpropane et de l'acide oléique, ou
- d'un adduit d'oxyde de propylène du triméthylolpropane et d'acide linoléique, ou
- d'un adduit d'oxyde de propylène du pentaerythritol et d'acide oléique.

25 Le document de brevet japonais JP-A-01 215838 divulgue l'utilisation, dans une composition de bande de roulement chargée au noir de carbone, d'un plastifiant comprenant :

- une huile aromatique selon une quantité de 25 pce,
- une huile de bois selon une quantité de 15 pce, laquelle est à base de glycérides d'acide éléostéarique et d'acide oléique, et
- une résine de type rosine, selon une quantité de 15 pce.

30

Le document de brevet américain US-A-5 252 649 divulgue l'utilisation, dans des compositions de bande de roulement chargées au noir de carbone, d'autres plastifiants

spécifiques pour améliorer l'adhérence des pneumatiques correspondants sur des sols glacés ou enneigés. Les plastifiants testés dans les exemples de réalisation décrits comprennent :

- des huiles plastifiantes extraites du pétrole (de type aromatique et optionnellement naphtéénique), selon une quantité totale allant de 20 à 50 pce, et
- 5        - des composés plastifiants non extraits du pétrole comprenant, selon une quantité allant de 5 à 15 pce, une huile de colza ou, selon une quantité de 5 pce, une huile de tournesol, et comprenant optionnellement du trioléate de glycérol selon une quantité de 5 pce.

De plus, ces composés non extraits du pétrole sont présents dans le plastifiant selon une fraction massique qui est inférieure à 43 %.

10

Le document de brevet européen EP-A-561 761 divulgue l'utilisation, dans des compositions de bande de roulement chargées au noir de carbone, de plastifiants également destinés à améliorer l'adhérence des pneumatiques correspondants sur des sols glacés ou enneigés. Les plastifiants testés dans les exemples de réalisation décrits comprennent :

- 15        - des huiles plastifiantes extraites du pétrole (de type aromatique et optionnellement naphtéénique), selon une quantité totale allant jusqu'à 50 pce, ou
- un composé plastifiant non extrait du pétrole comprenant, selon une quantité allant de 25 à 30 pce, une huile de colza spécifique.

Cette huile de colza est telle qu'elle dérive d'acides gras dans lesquels l'acide oléique  
20        est présent selon une fraction massique de l'ordre de 53 %.

Le document de brevet européen EP-A-677 548 divulgue l'utilisation, dans des compositions de bande de roulement comprenant à titre de charge renforçante une silice spécifique (silice constituée de granulés qui est commercialisée par la société Dégussa sous la  
25        dénomination « VN3 »), et optionnellement du noir de carbone, de plastifiants également destinés à améliorer l'adhérence des pneumatiques correspondants sur des sols glacés ou enneigés. Les plastifiants testés dans les exemples de réalisation décrits comprennent :

- des huiles plastifiantes extraites du pétrole selon une quantité totale allant de 22,5 à 36 pce, et
- 30        - un composé plastifiant non extrait du pétrole comprenant, selon une quantité allant de 5 à 7,5 pce, une huile de colza telle que celle utilisée au document précédent ou, selon une quantité de 5 pce, du triéthylèneglycol dihexanoate.

On notera que les compositions de bande de roulement qui sont présentées dans chacun de ces trois derniers documents sont spécifiquement conçues pour présenter, à l'état réticulé, des températures de transition vitreuse (Tg) qui sont relativement basses (en raison  
5 des huiles végétales ou des triesters utilisés, notamment), ces basses températures étant requises pour l'obtention de performances d'adhérence satisfaisantes sur neige ou sur glace.

Le but de la présente invention est de proposer une nouvelle composition de bande de roulement qui confère aux enveloppes de pneumatique correspondantes des performances  
10 d'adhérence sur sols secs et sur sols humides qui sont améliorées par rapport à celles des enveloppes connues sans pénaliser leur résistance au roulement, et il est atteint en ce que la demanderesse vient de découvrir d'une manière inattendue que l'association, à un ou plusieurs élastomères diéniques, d'un plastifiant comprenant :

- selon une fraction massique allant de 45 % à 100 %, un ou plusieurs composés non  
15 extraits du pétrole, synthétiques et/ou naturels, qui comprennent au moins un triester d'acide gras de glycérol, de telle manière que l'ensemble constitué par le ou les acides gras comprenne ledit acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 60 %, et
- selon une fraction massique allant de 55 % à 0 %, une ou plusieurs huiles  
plastifiantes extraites du pétrole, de type paraffinique, aromatique ou naphénique,

20 permet d'obtenir une composition de caoutchouc réticulable qui est utilisable pour constituer, à l'état réticulé, une bande de roulement de pneumatique dans laquelle l'exsudation en roulage du plastifiant par compression et sa migration vers des mélanges adjacents sont minimisées, ce qui se traduit par un tassement et un durcissement également  
25 minimisés pour la bande de roulement et, par conséquent, par une conservation dans le temps des performances d'adhérence précitées.

On notera que ledit ou lesdits composés non extraits du pétrole que comprend le plastifiant selon l'invention sont tels qu'ils demeurent pratiquement intégralement dans la  
30 bande de roulement du pneumatique en roulage, même lorsque ces composés sont présents dans ladite composition selon des quantités élevées en raison d'une quantité de charge renforçante également élevée dans ladite composition.

On notera également que la présence dans la composition selon l'invention de ces composés non extraits du pétrole, venant en remplacement partiel ou total des huiles plastifiantes usuelles extraites du pétrole, permet de conférer une endurance améliorée à une enveloppe de pneumatique incorporant ces composés non extraits du pétrole dans sa bande de roulement, du fait que leur présence dans les proportions précitées permet de minimiser la migration desdites huiles extraites du pétrole dans les mélanges adjacents de l'enveloppe et, par conséquent, de minimiser l'altération des propriétés desdits mélanges, telles que leur rigidité et leur résistance à la fissuration, ce qui permet d'améliorer la résistance de l'enveloppe à la séparation des nappes sommet de triangulation qu'elle comporte dans son armature de sommet (cette résistance à la séparation des nappes est parfois appelée résistance au « clivage » par l'homme du métier).

□ Par élastomère diénique, on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (homopolymère ou copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Le ou les élastomères diéniques de la composition selon l'invention sont dits « fortement insaturés », c'est-à-dire qu'ils sont issus de monomères diènes conjugués avec un taux molaire de motifs issus de diènes conjugués qui est supérieur à 50 %.

Plus précisément, la composition selon l'invention comprend, à titre d'élastomère(s) diénique(s) :

- selon une quantité supérieure à 50 pce et allant jusqu'à 100 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques, ou élastomères majoritaires, présentant chacun une température de transition vitreuse comprise entre  $-65^{\circ}\text{C}$  et  $-10^{\circ}\text{C}$ , et

- selon une quantité inférieure à 50 pce et allant jusqu'à 0 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques, ou élastomères minoritaires, présentant chacun une température de transition vitreuse comprise entre  $-110^{\circ}\text{C}$  et  $-80^{\circ}\text{C}$ .

Selon un exemple de réalisation de l'invention :

- ledit ou lesdits élastomères diéniques majoritaires appartiennent au groupe constitué par des copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution (ou S-SBR), des copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion (ou E-SBR), des polyisoprènes



naturels, des polyisoprènes de synthèse présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 95 % et par un mélange de ces élastomères, et

- ledit ou lesdits élastomères diéniques minoritaires présentent, à titre préférentiel, une température de transition vitreuse allant de  $-105^{\circ}\text{C}$  à  $-90^{\circ}\text{C}$ , et ils comprennent des unités butadiène selon un taux égal ou supérieur à 70 %. A titre encore plus préférentiel, ledit ou l'un au moins desdits élastomères minoritaires est constitué d'un polybutadiène présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, lesdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution présentent une température de transition vitreuse allant de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $-15^{\circ}\text{C}$  et un taux d'enchaînements trans-1,4 butadiène qui est supérieur à 50 %, et lesdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion présentent une température de transition vitreuse allant de  $-55^{\circ}\text{C}$  à  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Selon un exemple de réalisation de l'invention, ladite composition comprend ledit ou lesdits élastomères diéniques majoritaires selon une quantité de 100 pce.

Selon une variante de réalisation de l'invention, ladite composition comprend un coupage dudit ou desdits élastomères diéniques majoritaires avec ledit ou lesdits élastomères diéniques minoritaires.

Selon un premier mode de réalisation selon l'invention de cette variante, ladite composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution.

Selon un second mode de réalisation selon l'invention de cette variante, ladite composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion.



□ Au sens de la présente invention, on entend par « plastifiant » tout composé non extrait du pétrole, synthétique ou naturel répondant à la définition précitée et toute huile extraite du pétrole de type paraffinique, aromatique ou naphénique, ledit plastifiant incluant également de tels composés et/ou huiles lorsqu'ils sont utilisés pour l'extension d'un élastomère diénique.

- De préférence, le plastifiant selon l'invention comprend :
  - ledit ou lesdits composés non extraits du pétrole selon une fraction massique allant de 60 % à 100 % et, à titre encore plus préférentiel, allant de 80 % à 100 %, et
  - 10 - ladite ou lesdites huiles extraites du pétrole selon une fraction massique allant de 40 % à 0 % et, à titre encore plus préférentiel, allant de 20 % à 0 %.

Selon un exemple particulièrement avantageux de réalisation de l'invention, ledit plastifiant comprend ledit ou lesdits composés non extraits du pétrole selon une fraction massique égale à 100 %.

- Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite composition comprend :
- ledit ou lesdits composés non extraits du pétrole, selon une quantité allant de 10 à 40 pce et, de préférence, allant de 20 à 35 pce, et
  - 20 - ladite ou lesdites huiles extraites du pétrole, selon une quantité allant de 0 à 30 pce et, de préférence, allant de 0 à 20 pce.

On notera que ces quantités réduites, voire nulles, d'huiles extraites du pétrole (telle que l'huile aromatique) qui sont utilisées à titre préférentiel dans les compositions de bande de roulement selon l'invention permettent aux pneumatiques les incorporant de contribuer notablement à la préservation de l'environnement, en raison du caractère peu polluant desdits composés non extraits du pétrole en comparaison de celui des huiles aromatiques, en particulier.

▪ De préférence, l'ensemble constitué par le ou les acides gras dont dérivent respectivement le ou les triesters d'acide(s) gras de glycérol que comprennent ledit ou lesdits composés non extraits du pétrole, comprend de l'acide oléique selon une fraction massique  
5 égale ou supérieure à 70 %.

A titre encore plus préférentiel, ledit ensemble comprend l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 85 %.

▪ Selon un exemple de réalisation de l'invention, ledit plastifiant comprend, à titre  
10 de composé non extrait du pétrole, au moins un composé synthétique constitué dudit triester d'acide oléique de glycérol (tri(cis-9-octadécénoate) de glycérol ou trioléate de glycérol, également appelé trioléine).

▪ Selon un autre exemple de réalisation de l'invention, ledit plastifiant comprend, à  
15 titre de composé non extrait du pétrole, au moins un composé naturel comprenant une huile végétale, laquelle comprend lesdits triesters d'acides gras de glycérol.

A titre d'huile végétale, on utilise de préférence une huile de tournesol et, à titre encore plus préférentiel, une huile de tournesol qui est telle que l'ensemble des acides gras dont elle dérive comprend l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à  
20 70 % et, selon un mode particulièrement avantageux de réalisation de l'invention, selon une fraction massique égale ou supérieure à 85 %.

A titre d'huile végétale, on peut également utiliser une huile de colza qui est telle que l'ensemble des acides gras dont elle dérive comprend l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 60 % (et de l'acide érucique selon une fraction massique  
25 inférieure à 10 %).

On notera que cette utilisation d'une huile végétale à titre de plastifiant dans la composition de bande de roulement selon l'invention contribue encore à la préservation de l'environnement, de par la nature non polluante d'une telle huile naturelle.

30 On notera que le plastifiant selon l'invention, qu'il soit à base dudit trioléate de glycérol ou de ladite huile végétale, présente une miscibilité (ou compatibilité) satisfaisante avec ces copolymères S-SBR présentant un taux d'enchaînements trans-1,4 supérieur à 50 %.

A titre de comparaison, des plastifiants à base d'huiles paraffiniques (de plus en plus utilisées en remplacement des huiles aromatiques) ne sont pas miscibles avec ces copolymères S-SBR à taux élevé d'enchaînements trans-1,4.

On notera également que les huiles végétales selon l'invention peuvent être utilisées  
5 pour étendre tous types d'élastomères diéniques, outre ces copolymères S-SBR, à la différence des huiles d'extensions de type paraffinique.

▪ Selon une variante de réalisation de l'invention, ladite composition comprend en outre, à titre de composé plastifiant non extrait du pétrole, au moins une résine plastifiante  
10 hydrocarbonée selon une quantité allant de 5 à 20 pce, cette résine étant miscible dans ledit ou lesdits élastomères diéniques et présentant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 10° C et 150° C et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 g/mol et 2000 g/mol.

Cette résine plastifiante de « haute Tg » peut être avantageusement utilisée pour élever  
15 selon un nombre déterminé de degrés° C la Tg d'une composition comprenant essentiellement le trioléate de glycérol ou ladite huile végétale à titre de plastifiant (caractérisés par une Tg relativement basse de l'ordre de -90° C), de sorte à obtenir pour la composition finale la Tg précisément souhaitée pour l'adhérence sur sols secs ou humides.

De plus, cette résine plastifiante selon l'invention associée auxdits composés  
20 plastifiants non extraits du pétrole permet de conférer une endurance améliorée à une enveloppe de pneumatique l'incorporant dans sa bande de roulement, dans la mesure où elle améliore la résistance de l'enveloppe à la séparation des nappes sommet de triangulation qu'elle comporte dans son armature de sommet.

On notera que cette résine plastifiante selon l'invention permet également de  
25 supprimer la présence d'huile plastifiante extraite du pétrole dans la bande de roulement, ce qui remédie notamment à l'inconvénient précité de migration d'une telle huile, telle qu'une huile aromatique, vers les mélanges adjacents à ladite bande de roulement.

La résine plastifiante qui est spécifiquement sélectionnée pour être utilisée dans la composition selon l'invention est une résine exclusivement hydrocarbonée, c'est-à-dire qui ne  
30 comporte que des atomes de carbone et d'hydrogène.

Sont utilisables dans la composition selon l'invention :

- les résines hydrocarbonées de type « aliphatique » définies dans l'article de M.J. Zohuriaan-Mehr et H.Omidian J.M.S REV MACROMOL. CHEM. PHYS. C40(1),23-49 (2000) c'est-à-dire dont la chaîne hydrocarbonée est réalisée à partir de coupes C4-C6 contenant des quantités variables de pipérylène, d'isoprène, de mono-oléfines en addition  
5 avec des composés paraffiniques non polymérisables. A titre de résines aliphatiques, conviennent par exemple les résines à base de pentène, de butène, d'isoprène, de pipérylène et comprenant des quantités réduites de cyclopentadiène ou de dicyclopentadiène;

- les résines hydrocarbonées de type « aromatique », définies dans l'article de M.J. Zohuriaan-Mehr et H.Omidian J.M.S REV MACROMOL. CHEM. PHYS. C40(1),23-49  
10 (2000) c'est-à-dire dont la chaîne hydrocarbonée est constituée d'unités aromatiques de type styrène, xylène,  $\alpha$ -méthylstyrène, vinyl toluène, indène. A titre de résines aromatiques, conviennent par exemple les résines à base d' $\alpha$ -méthylstyrène et de méthylène, ainsi que les résines à base de coumarone et d'indène ; et

- les résines intermédiaires de type « aliphatique/ aromatique », c'est-à-dire dans  
15 lesquelles la fraction massique d'unités aliphatiques est comprise entre 80 % et 95 % (la fraction massique d'unités aromatiques étant par conséquent comprise entre 5 % et 20 %).

De préférence, la résine plastifiante de la composition selon l'invention présente une température de transition vitreuse allant de 30° C à 100° C, une masse moléculaire moyenne  
20 en nombre comprise entre 400 et 1000 g/mol, et un indice de polymolécularité inférieur à 2.

Selon un exemple de réalisation de l'invention, on utilise à titre de résine plastifiante une résine aliphatique qui présente une température de transition vitreuse allant de 50° C à 90° C et dont les fractions massiques d'unités aliphatiques et aromatiques sont respectivement supérieures à 95 % et inférieures à 3 %.

25 Selon une variante de réalisation de l'invention, on utilise à titre de résine plastifiante une résine aromatique qui présente une température de transition vitreuse allant de 30 à 60° C et dont les fractions massiques d'unités aliphatiques et aromatiques varient respectivement de 30 % à 50 % et de 70 % à 50 %.

Selon une autre variante de réalisation de l'invention, on utilise à titre de résine  
30 plastifiante une résine de type aliphatique/ aromatique qui présente une température de

transition vitreuse de 60° C et dont les fractions massiques d'unités aliphatiques et aromatiques sont respectivement de 80 % et 20 %.

Selon un exemple avantageux de réalisation de l'invention, ladite composition  
5 comprend ladite résine plastifiante selon une quantité allant de 10 à 20 pce.

□ La charge renforçante des compositions selon l'invention est définie comme suit.

- Selon un exemple de réalisation de l'invention, ladite composition comprend du noir  
10 de carbone à titre de charge renforçante selon une quantité allant par exemple de 60 à 200 pce.

Conviennent à ce titre tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les enveloppes de pneumatique et particulièrement dans les bandes de roulement de telles enveloppes, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF. On peut citer à titre non limitatif les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

15 On notera que le trioléate de glycérol ou l'huile végétale selon l'invention sont particulièrement avantageux pour plastifier des compositions de bande de roulement de type « tourisme haut de gamme » ou compétition, qui comprennent typiquement une quantité de noir de carbone très élevée, par exemple comprise entre 150 et 200 pce, du fait qu'ils peuvent être utilisés en quantités relativement élevées dans ces compositions fortement chargées sans  
20 pour autant migrer ou exsuder de la bande de roulement, pratiquement (contrairement aux huiles aromatiques, notamment).

- Selon un autre exemple de réalisation de l'invention, ladite composition comprend une charge blanche renforçante à titre de charge renforçante.

25 Dans la présente demande, on entend par "charge blanche renforçante" une charge "blanche" (c'est-à-dire une charge inorganique, en particulier minérale), parfois aussi appelée charge "claire", capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un système de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'enveloppes de pneumatique, en d'autres termes capable de remplacer dans sa fonction de renforcement  
30 une charge conventionnelle de noir de carbone de grade pneumatique.

Préférentiellement, la charge blanche renforçante est, en totalité ou tout du moins majoritairement, de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , même si les silices précipitées hautement dispersibles sont préférées.

A titre encore plus préférentiel, ladite silice présentant des surfaces spécifiques BET ou CTAB qui vont toutes deux de  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $260 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue, selon la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme AFNOR-NFT-45007 (novembre 1987) ; la surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la même norme AFNOR-NFT-45007 de novembre 1987.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude très importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice élastomérique, observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société Akzo, la silice BV 3380 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0 735 088.

L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge blanche renforçante des mélanges de différentes charges blanches renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

A titre de charge blanche renforçante, on peut également utiliser, à titre non limitatif,

\* des alumines (de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), telles que les alumines à dispersibilité élevée qui sont décrites dans le document de brevet européen EP-A-810 258, ou encore

30 \* des hydroxydes d'aluminium, tels que ceux décrits dans le document de brevet international WO-A-99/28376.

On notera que le composé plastifiant non extrait du pétrole selon la présente invention, de par son caractère fortement polaire, est particulièrement bien adapté pour interagir avec une charge blanche renforçante, telle que la silice, et que ledit composé présente une affinité  
5 avec cette dernière qui est sensiblement supérieure à celle d'une huile plastifiante aromatique, en particulier.

Il résulte de cette interaction ou affinité améliorée avec la charge blanche renforçante une réduction des pertes en fractions solubles dudit composé plastifiant.

10 - Selon une variante de réalisation de l'invention, on utilise un coupage (mélange) d'une charge blanche renforçante et de noir de carbone, à titre de charge renforçante. Les noirs de carbone qui sont partiellement ou intégralement recouverts de silice conviennent également pour constituer la charge renforçante. Conviennent également les noirs de carbone modifiés par de la silice tels que, à titre non limitatif, les charges renforçantes qui sont  
15 commercialisées par la société CABOT sous la dénomination « CRX 2000 », et qui sont décrites dans le document de brevet international WO-A-96/37547.

□ On notera que le ou l'un au moins des élastomères diéniques utilisables dans la composition selon l'invention peut comporter un ou plusieurs groupes fonctionnels  
20 spécifiquement actifs pour un couplage à ladite charge renforçante.

- Pour un couplage à du noir de carbone, on peut par exemple citer des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn. De tels groupes peuvent être obtenus comme connu en soi par réaction avec un agent de fonctionnalisation de type organohalogénoétain  
25 pouvant répondre la formule générale  $R_3SnCl$ , ou avec un agent de couplage de type organodihalogénoétain pouvant répondre à la formule générale  $R_2SnCl_2$ , ou avec un agent d'étoilage de type organotrihalogénoétain pouvant répondre à la formule générale  $RSnCl_3$ , ou de type tétrahalogénoétain pouvant répondre à la formule  $SnCl_4$  (où R est un radical alkyle, cycloalkyle ou aryle).

30 Pour un couplage au noir de carbone, on peut également citer des groupes fonctionnels aminés, par exemple obtenus en utilisant la 4,4'-bis-(diéthylaminobenzophénone), encore



appelée DEAB. A titre d'exemple, on peut citer les documents de brevet FR-A-2 526 030 et US-A- 4 848 511.

- Pour un couplage à une charge blanche renforçante, conviennent tous les groupes fonctionnels, couplés ou étoilés qui sont connus de l'homme du métier pour un couplage à la silice. A titre non limitatif, conviennent :

- les groupes silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol, comme cela est décrit dans le document de brevet français FR-A-2 740 778 au nom de la demanderesse.

Plus précisément, ce document enseigne l'utilisation d'un agent de fonctionnalisation d'un polymère vivant obtenu par voie anionique, en vue d'obtenir une fonction active pour un couplage à de la silice. Cet agent de fonctionnalisation est constitué d'un polysiloxane cyclique, tel qu'un polyméthylcyclo -tri, -tétra ou -déca siloxane, ledit agent étant, à titre préférentiel, l'hexaméthylcyclotrisiloxane. Les polymères fonctionnalisés ainsi obtenus peuvent être séparés du milieu réactionnel conduisant à leur formation par extraction à la vapeur d'eau du solvant, sans que leur macrostructure et, par conséquent, leurs propriétés physiques n'évoluent.

- les groupes alkoxysilane.

On peut citer à ce titre la réaction de fonctionnalisation décrite dans le document de brevet international WO-A-88/05448 en vue d'un couplage à de la silice, qui consiste à faire réagir sur un polymère vivant obtenu par voie anionique un composé alkoxysilane ayant au moins un reste alkoxyle non hydrolysable. Ce composé est choisi parmi les halogénoalkylalkoxysilane.

On peut également citer le document de brevet français FR-A-2 765 882, au titre de l'obtention de fonctions alkoxysilane. Ce document divulgue l'utilisation d'un trialkoxysilane, tel que le 3-glycidyloxypropyltrialkoxysilane, pour la fonctionnalisation d'un polymère diénique vivant, en vue du couplage à du noir de carbone ayant de la silice fixée à sa surface à titre de charge renforçante majoritaire.

□ Dans le cas où l'on utilise, à titre de charge renforçante, une charge blanche renforçante, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend en outre de manière classique un agent de liaison charge blanche renforçante / matrice élastomère (encore appelé agent de couplage), qui a pour fonction d'assurer une liaison (ou couplage) suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre ladite charge blanche et la matrice, tout en facilitant la dispersion de cette charge blanche au sein de ladite matrice.

Un tel agent de liaison, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « Y-T-X », dans laquelle:

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction « Y ») qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge blanche, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);

- X représente un groupe fonctionnel (« fonction X ») qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;

- T représente un groupe hydrocarboné permettant de relier Y et X.

Ces agents de liaison ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge considérée lesquels, de manière connue, peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge, mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

De tels agents de liaison, d'efficacité variable, ont été décrits dans un très grand nombre de documents et sont bien connus de l'homme du métier. On peut utiliser en fait tout agent de liaison connu pour ou susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la fabrication de pneumatiques, la liaison entre silice et élastomère diénique, tels que par exemple des organosilanes, notamment des alkoxysilanes polysulfurés ou des mercaptosilanes, ou des polyorganosiloxanes porteurs des fonctions X et Y précitées.

L'agent de couplage préférentiellement utilisé dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention est un alkoxysilane polysulfuré, porteur de manière connue de deux fonctions notées ici "Y" et "X", greffable d'une part sur la charge blanche au moyen de la

fonction "Y" (fonction alkoxysilyle) et d'autre part sur l'élastomère au moyen de la fonction "X" (fonction soufrée):

On utilise en particulier des alkoxysilanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les brevets  
 5 US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002 594, US-A-4 072 701, US-A-4 129 585, ou dans les brevets plus récents US-A-5 580 919, US-A-5 583 245, US-A-5 650 457, US-A-5 663 358, US-A-5 663 395, US-A-5 663 396, US-A-5 674 932, US-A-5 675 014, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-5 696 197, US-A-5 708 053, US-A-5 892 085, EP-A-1 043 357 qui énoncent en détail de tels composés connus.

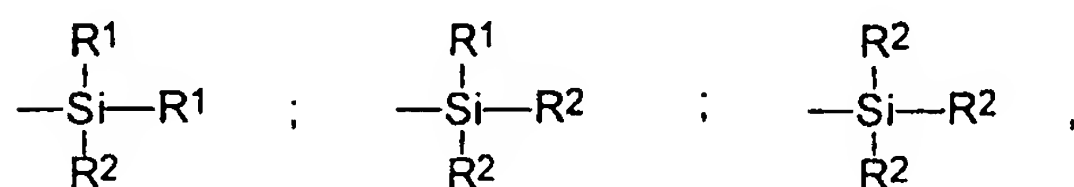
10 Conviennent en particulier pour la mise en oeuvre de l'invention, sans que la définition ci-après soit limitative, des alkoxysilanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (I) suivante:

(I)  $Z - A - S_n - A - Z$ , dans laquelle:

- n est un entier de 2 à 8;

15 - A est un radical hydrocarboné divalent;

- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

20 - les radicaux  $R^1$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{18}$  ou aryle en  $C_6-C_{18}$ ;

- les radicaux  $R^2$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyle en  $C_1-C_{18}$  ou cycloalkoxyle en  $C_5-C_{18}$ .

25 Dans la formule (I) ci-dessus, le nombre n est de préférence un nombre entier de 3 à 5.

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire, de préférence compris entre 3 et 5, plus préférentiellement proche de 4.

Le radical A, substitué ou non substitué, est de préférence un radical hydrocarboné divalent, saturé ou non saturé, comportant de 1 à 18 atomes de carbone. Conviennent notamment des groupements alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou des groupements arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, plus particulièrement des alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, notamment en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier le propylène.

5 Les radicaux R<sup>1</sup> sont préférentiellement des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle.

Les radicaux R<sup>2</sup> sont préférentiellement des groupes alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou cycloalkoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, plus particulièrement le méthoxy et/ou l'éthoxy.

10 De tels alkoxysilanes polysulfurés dits "symétriques", ainsi que certains de leurs procédés d'obtention sont par exemple décrits dans les brevets récents US-A- 5 684 171 et US-A- 5 684 172 donnant une liste détaillée de ces composés connus, pour n variant de 2 à 8.

Préférentiellement, l'alkoxysilane polysulfuré mis en oeuvre dans l'invention est un polysulfure, en particulier un tétrasulfure, de bis(alkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyle), plus  
15 préférentiellement de bis(trialkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyle), notamment de bis(3-triéthoxysilylpropyle) ou de bis(3-triméthoxysilylpropyle).

A titre d'exemple particulièrement préférentiel, on utilise le tétrasulfure de bis(triéthoxysilylpropyle) ou TESPT, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ , commercialisé  
20 à 50% en poids sur du noir de carbone), ou encore par la société Witco sous la dénomination Silquest A1289 (dans les deux cas mélange commercial de polysulfures avec une valeur moyenne pour n qui est proche de 4).

Dans les compositions de caoutchoucs conformes à l'invention, la teneur en  
25 alkoxysilane polysulfuré peut être comprise dans un domaine de 1 % à 15% par rapport au poids de charge blanche renforçante.

Bien entendu, l'alkoxysilane polysulfuré pourrait être préalablement greffé (via la fonction "X") sur l'élastomère diénique de la composition de l'invention, l'élastomère ainsi fonctionnalisé ou "précouplé" comportant alors la fonction "Y" libre pour la charge blanche  
30 renforçante. L'alkoxysilane polysulfuré pourrait également être préalablement greffé (via la

fonction "Y") sur la charge blanche renforçante, la charge ainsi "précouplée" pouvant ensuite être liée à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de la fonction libre "X".

On préfère toutefois, notamment pour des raisons de meilleure mise en oeuvre des compositions à l'état cru, utiliser l'agent de couplage, soit greffé sur la charge blanche  
5 renforçante, soit à l'état libre (i.e., non greffé).

□ Les compositions conformes à l'invention peuvent être préparées selon les procédés connus de travail thermo-mécanique des constituants en une ou plusieurs étapes. On peut par exemple les obtenir par un travail thermo-mécanique en une étape dans un mélangeur  
10 interne qui dure de 3 à 7 minutes, avec une vitesse de rotation des palettes de 50 tours par minute, ou en deux étapes dans un mélangeur interne qui durent respectivement de 3 à 5 minutes et de 2 à 4 minutes, suivies d'une étape de finition effectuée à environ 80° C, pendant laquelle sont incorporés le soufre et les accélérateurs de vulcanisation dans le cas d'une composition à réticuler au soufre.

15

□ Les compositions selon l'invention contiennent, outre le ou les élastomères diéniques précités, ledit plastifiant, ladite charge renforçante et éventuellement ledit agent de liaison charge blanche renforçante/ élastomère, tout ou partie des autres constituants et additifs habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc, comme des pigments,  
20 antioxydants, cires anti-ozonantes, un système de réticulation par exemple à base de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, un ou des agents de recouvrement de l'éventuelle charge blanche renforçante, tels que des alkylalkoxysilanes, polyols, amines, amides, etc...

On notera que les compositions de l'invention peuvent être avantageusement destinées  
25 à la fabrication de pneumatiques comportant une bande de roulement de couleur, c'est-à-dire à base d'une composition colorée dont une partie au moins est d'une couleur autre que le noir conventionnel, y compris d'une couleur blanche.

A la charge blanche renforçante peut être également associée, si besoin est, une charge blanche conventionnelle non renforçante, telle que des argiles, la bentonite, le talc, la craie, le  
30 kaolin, voire des oxydes de titane remplissant une fonction d'agent de pigmentation.

Pour la fabrication de compositions de caoutchouc de couleur, on peut utiliser, outre les pigments, tout type d'agent colorant connu de l'homme du métier, cet agent colorant

pouvant être organique ou inorganique, soluble ou non dans les compositions conformes à l'invention.

A titre d'exemple, on peut citer des colorants minéraux tels que par exemple des métaux en poudre, notamment du cuivre ou de l'aluminium en poudre, ou divers oxydes métalliques, notamment des silicates, des aluminates, des titanates, des oxydes ou hydroxydes de fer, des oxydes mixtes d'éléments métalliques différents tels que Co, Ni, Al, Zn. On peut citer également des pigments organiques tels que des indanthrones, des dikéto-pyrrolo-pyrroles ou des condensés diazo, des pigments organométalliques tels que des phtalocyanines.

La couleur des compositions conformes à l'invention peut ainsi varier dans une très large gamme, à titre d'exemple dans différentes teintes de rouge, orange, vert, jaune, bleu ou encore de marron ou de gris.

Une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique selon l'invention est constituée d'une composition de caoutchouc telle que celle décrite ci-dessus, et une enveloppe de pneumatique selon l'invention est telle qu'elle comporte cette bande de roulement.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

□ Les températures de transition vitreuse  $T_g$  des élastomères et des plastifiants ont été mesurées au moyen d'un calorimètre différentiel (« differential scanning calorimeter »).

□ Détermination de la masse moléculaire de la résine utilisée dans la composition selon l'invention par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (SEC).

La chromatographie d'exclusion par la taille ou SEC permet de séparer physiquement les macromolécules suivant leur taille à l'état gonflé sur des colonnes remplies de phase stationnaire poreuse. Les macromolécules sont séparées par leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses moléculaires des résines. A partir de produits étalons commerciaux de polystyrène de

basse masse moléculaire (comprise entre 104 et 90000 g/mol), les différentes masses moyennes en nombre  $M_n$  et en poids  $M_p$  sont déterminées et l'indice de polydispersité  $I_p$  calculé.

5 L'échantillon de résine est solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l.

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS, modèle Alliance 2690 ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane (phase mobile), le débit de 1 ml/min., la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 40 min. On utilise pour la phase stationnaire un jeu de trois colonnes en série, de dénominations commerciales respectives « WATERS type  
10 STYRAGEL HR4E » (colonne à lit mélangé), « WATERS type STYRAGEL HR1 » (de porosité 100 Angstrom) et « WATERS STYRAGEL HR0.5 » (de porosité 50 Angstrom).

Le volume injecté de la solution de l'échantillon de résine est 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS modèle 2410 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM » (version 3-2).

15

□ Les propriétés des compositions de caoutchouc ont été mesurées comme suit.

- Viscosité Mooney : ML(1+4) à 100° C mesurée selon la norme ASTM D-1646.

- Modules d'allongement MA10 (à 10 %), MA100 (à 100 %) et MA300 (à 300 %) mesurés selon la norme ASTM D 412.

20

- Indice de cassage Scott : force à la rupture (MPa) et allongement (en %) mesurés à 23° C.

- Pertes hystérétiques (PH) : mesurées par rebond à 60° C (la déformation pour les pertes mesurées est d'environ 40 %).

25

□ Pour l'exemple 1 ci-après, les performances des enveloppes de pneumatique ont été mesurées au moyen d'indices relatifs de performances, par rapport à un indice 100 de référence caractérisant une enveloppe « témoin » (un indice de performance supérieur à cette base 100 rendant compte d'une performance supérieure à celle de l'enveloppe « témoin » correspondante).

30

L'adhérence de chaque enveloppe de pneumatique testée a été évaluée par la mesure de distances de freinage en mode de freinage « deux roues bloquées » et en mode de freinage



« ABS », sur sol sec et/ou sur sol humide. Plus précisément, la distance de freinage en mode « deux roues bloquées » a été mesurée en passant d'une vitesse de 40 km/h à une vitesse de 0 km/h sur sol humide, alors que la distance de freinage en mode « ABS » a été mesurée, sur sol sec, en passant d'une vitesse de 70 km/h à 20 km/h et, sur sol humide, en passant d'une vitesse de 40 km/h à 10 km/h.

□ La résistance des enveloppes de pneumatique à la séparation des nappes sommet a été évaluée au moyen d'indices relatifs de performance, par rapport à un indice 100 de référence caractérisant une enveloppe « témoin » (un indice de performance supérieur à cette base 100 rendant compte d'une performance supérieure à celle de l'enveloppe « témoin » correspondante).

Cette résistance a été mesurée par un test de roulage sur un volant, dont la surface est pourvue d'obstacles (barrettes et « polars » qui viennent solliciter les bords de la ceinture de l'enveloppe constituée de deux nappes sommet de travail NST1 et NST2), à une température ambiante de 20° C, sous une charge de 490 daN et à une vitesse de 75 km/h, la pression interne de l'enveloppe étant réglée à 2,5 bars. Ce test est stoppé lorsqu'on détecte une déformation de l'armature de sommet de l'enveloppe.

Chaque enveloppe a été préalablement « étuvée » (non montée) durant 4 semaines à 65° C.

On a testé sur ce volant deux enveloppes « témoin » et deux enveloppes selon chaque mode de réalisation de l'invention. Les résultats obtenus sont exprimés sous la forme d'une performance kilométrique (base 100 pour la moyenne des deux enveloppes « témoin ») et d'une longueur moyenne fissurée (en mm) entre les deux nappes sommet NST1 et NST2.

On a par ailleurs prélevé un échantillon de la composition de caoutchouc constituant la ceinture de l'enveloppe au centre de celle-ci et entre les deux nappes NST1 et NST2, dans l'une des deux enveloppes de chaque essai « témoin » et selon l'invention, et l'on a réalisé une mesure de la fraction soluble dans le cyclohexane (FS %) correspondant à ces prélèvements.

**EXEMPLE 1**

On a préparé une composition de caoutchouc « témoin » T1, quatre compositions de caoutchouc non conformes à l'invention NC1 à NC4 et une composition de caoutchouc selon l'invention I1, chacune étant destinée à constituer une bande de roulement d'un pneumatique de type « tourisme ». Le tableau 1 suivant contient :

- la formulation de chacune de ces compositions T1, NC1 à NC4 et I1 ;
- les propriétés de chaque composition à l'état non réticulé et réticulé ;
- les performances de pneumatiques dont les bandes de roulement respectives sont constituées de ces compositions.

Tableau 1 :

	T1	NC1	NC2	NC3	NC4	I1
<b>FORMULATION (pce)</b>						
Matrice élastomère						
S-SBR A	58	77	72	80	72	85
BR A	42	23	28	20	28	15
Charge renforçante: silice «ZEOSIL 160MP»	80	80	80	80	80	80
Noir de carbone N234	6	6	6	6	6	6
Agent de couplage : TESPT (« Si 69 »)	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Acide stéarique / ZnO	2 / 2,5	2 / 2,5	2 / 2,5	2 / 2,5	2 / 2,5	2 / 2,5
DPG (diphénylguanidine)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Anti-oxydant (6PPD)	2	2	2	2	2	2
soufre / accélérateur (CBS) <sup>o</sup>	1,1 / 2	1,1 / 2	1,1 / 2	1,1 / 2	1,1 / 2	1,1 / 2
Huile aromatique « haute viscosité »	39,5	25	24	22	23	11
Trioléate de glycérol (de synthèse)	-	-	-	-	14	22
Triocetylphosphate	-	15	-	-	-	-
Trimellitate	-	-	16	-	-	-
Octyloléate	-	-	-	16	-	-
Plastifiant total	39,5	40	40	38	37	33
<b>PROPRIETES</b>						
ML(1+4) à 100° C	102	95	98	93	100	80
Shore A	66	66	66	66	66	66
MA10 à 23° C	6	5,5	5,6	6	5,7	5,9
PH à 60° C (%)	30	28	30	33	31	33
Contrainte rupture (MPa)	50	60	65	80	70	85
Allongement rupture (%)	220	260	285	350	310	410
<b>PERFORMANCES DES ENVELOPPES DE PNEUMATIQUE (175/70 R14 « MXT »)</b>						
Adhérence						
(à 23° C pour une « Renault Laguna 2 l »)						
- freinage sol sec ABS	100	99	101	100	102	102
- freinage sol mouillé ABS	100	107	102	103	104	108
- freinage sol mouillé roues bloquées	100	99	99	100	106	107
Tassement (en performance)	100	93	95	96	106	115

- Avec S-SBR A : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution (sans huile d'extension) présentant

- 5        un taux d'enchaînements 1,2 de 58 %,  
un taux d'enchaînements styréniques de 25 %,  
un taux d'enchaînements trans de 23 %,  
une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 54, et  
une température de transition vitreuse Tg de -30° C.

10

- Avec BR A : polybutadiène présentant

- un taux d'enchaînements cis-1,4 d'environ 93 %, et  
une température de transition vitreuse Tg de -103° C.

- 15    - Avec 6PPD : N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, et  
CBS : N-cyclohexyl-benzothiazyl-sulfénamide.

Ces résultats montrent que la composition de bande de roulement II selon l'invention, comprenant majoritairement de la silice à titre de charge renforçante et un plastifiant  
20 conforme à l'invention (comprenant majoritairement du trioléate de glycérol à titre de composé plastifiant non extrait du pétrole), permet d'améliorer d'une manière significative la résistance au tassement de la bande de roulement correspondante en roulage et d'améliorer notablement l'adhérence sur sol sec et sur sol humide, par rapport à la composition « témoin » dont le plastifiant est constitué d'une huile aromatique et également par rapport à des  
25 compositions comprenant des plastifiants non conformes à l'invention.

EXEMPLE 2

On a préparé deux compositions de bande de roulement « témoin » T2 et T3, et six compositions selon l'invention I2 à I7, pour pneumatiques de type « tourisme ». Le tableau 2 suivant présente les résultats obtenus :

Tableau 2 :

	T2	T3	I2	I3	I4	I5	I6	I7
FORMULATION (pce)								
Matrice élastomère								
S-SBR A	-	75	-	-	-	-	85	90
E-SBR A	80	-	80	100	100	100	-	-
BR A	20	25	20	-	-	-	15	10
Charge renforçante :								
N234	-	60	-	-	-	-	60	60
N134	80	-	80	80	80	80	-	-
Acide stéarique / ZnO	0,5/2,5	0,5/2,5	0,5/2,5	0,5/2,5	0,5/2,5	0,5/2,5	0,5/2,5	0,5/2,5
Anti-oxydant (6PPD)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Soufre / accélérateur (CBS) <sup>o</sup>	1,5/1,4	1,4/1,4	1,5/1,4	1,5/1,4	1,5/1,4	1,5/1,4	1,4/1,4	1,4/1,4
Huile aromatique « haute viscosité »	46	25	30	6	6	6	8	-
Trioléate de glycérol (de synthèse)	-	-	16	30	-	-	14	18
Huile de tournesol « oléique » (taux d'acide oléique de 85 %)	-	-	-	-	30	-	-	-
Huile de tournesol « normale » (taux d'acide oléique de 50 %)	-	-	-	-	-	30	-	-
Plastifiant total	46	25	46	36	36	36	22	18
PROPRIETES								
ML(1+4) à 100° C	80	87	80	65	67	70	72	70
Shore A	60,5	58	59	59	59	59,5	58	57
MA10 à 23° C	4,95	4,5	4,6	4,7	4,6	4,8	4,4	4,5
MA100 à 23° C	2,5	2,5	2,4	2,4	2,5	2,4	2,4	2,5
MA300 à 23° C	4,3	4,3	4	3,9	4	3,6	4,2	4
PH à 60° C	39,5	32	40,5	41	40	42,5	34	33

Avec E-SBR A : copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion (sans huile d'extension) présentant

- un taux d'enchaînements 1,2 de 14,9 %,
- 5 un taux d'enchaînements 1,4 de 13,0 %,
- un taux d'enchaînements trans de 72,1 %,
- un taux d'enchaînements styréniques de 23,9 %,
- une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C égale à 46, et
- 10 une température de transition vitreuse Tg de -53° C.

Ces résultats montrent que l'utilisation d'un plastifiant conforme à l'invention dans les compositions de bande de roulement I2 à I7 selon l'invention, qui comprennent du noir de carbone à titre de charge renforçante, permet d'améliorer globalement l'aptitude à la mise en œuvre de ces compositions à l'état non réticulé, sans pénaliser les modules d'allongement ni  
15 les pertes hystérétiques à l'état réticulé, par rapport à l'utilisation d'un plastifiant constitué d'une huile aromatique dans les compositions « témoin » T2 et T3.

Plus précisément, à quantité de plastifiant identique (36 pce dont 30 pce de composé plastifiant non extrait du pétrole), ces résultats montrent qu'un tel composé constitué d'huile de tournesol « oléique » (dérivée d'acides gras comprenant de l'acide oléique selon une  
20 fraction massique de 85 %) confère à la composition I4 l'incorporant des propriétés de modules (notamment le module MA 300) et de pertes hystérétiques d'un niveau globalement supérieur à celui des mêmes propriétés qui sont conférées aux compositions I3 et I5 par le trioléate de glycérol de synthèse et par une huile de tournesol « normale » (dérivée d'acides gras comprenant de l'acide oléique selon une fraction massique de 50 %), respectivement.

**EXEMPLE 3**

On a préparé des compositions de bande de roulement « témoin » T4 et selon l'invention I8 à I13, pour pneumatiques de type « tourisme ». Le tableau 3 suivant présente les résultats obtenus :

Tableau 3 :

	T4	I8	I9	I10	I11	I12	I13
<b>FORMULATION (pce)</b>							
Matrice élastomère							
S-SBR A	57,5	85	85	85	85	85	85
BR A	42,5	15	15	15	15	15	15
Charge renforçante :							
Silice « ZEOSIL 160MP »	80	80	80	80	80	80	80
N234	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
Agent de couplage : TESPT (« Si 69 »)	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Acide stéarique / ZnO	2 / 2,5	2 / 2,5	2 / 2,5	2 / 2,5	2 / 2,5	2 / 2,5	2 / 2,5
DPG (diphénylguanidine)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Anti-oxydant (6PPD)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
soufre / accélérateur (CBS) <sup>o</sup>	1,1 / 2	1,1 / 2	1,1 / 2	1,1 / 2	1,1 / 2	1,1 / 2	1,1 / 2
Huile aromatique « haute viscosité »	39,5	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3
Trioléate de glycérol (de synthèse)	-	22	-	-	-	-	-
Huile de tournesol « oléique » (taux d'acide oléique de 85 %)	-	-	22	-	-	-	-
Huile de tournesol « normale » (taux d'acide oléique de 50 %)	-	-	-	22	-	-	-
Huile de colza à taux réduit d'acide érucique	-	-	-	-	22	-	-
Huile de lin	-	-	-	-	-	22	-
Huile de colza à taux élevé d'acide érucique	-	-	-	-	-	-	22
Plastifiant total	39,5	37,3	37,3	37,3	37,3	37,3	37,3
<b>PROPRIETES</b>							
ML(1+4) à 100° C	96	80	80	84	70	85	88
Shore A	68	68	67,5	68	64	66	68,5
MA10 à 23° C	6,8	7	6,7	7,1	5,7	6,7	7,2
MA100 à 23° C	3,5	3,5	3,7	3,4	3	3	3,6
MA300 à 23° C	6	5,3	5,6	5	4,8	4,4	5,5
PH à 60° C	30	34	32	36	34	37	34

Ces résultats montrent que l'utilisation d'un plastifiant conforme à l'invention dans les compositions de bande de roulement I8 à I13 selon l'invention, qui comprennent majoritairement de la silice à titre de charge renforçante, permet d'améliorer globalement l'aptitude à la mise en œuvre de ces compositions à l'état non réticulé, sans pénaliser les modules d'allongement ni les pertes hystériques à l'état réticulé, par rapport à l'utilisation d'un plastifiant constitué d'une huile aromatique dans la composition « témoin » T4.

Plus précisément, à quantité de plastifiant identique (37,3 pce dont 22 pce de composé plastifiant non extrait du pétrole), ces résultats montrent qu'un tel composé constitué de ladite huile de tournesol « oléique » confère à la composition I9 l'incorporant des propriétés de modules (notamment le module MA 300) et de pertes hystérétiques d'un niveau globalement supérieur à celui des mêmes propriétés qui sont conférées aux compositions I8 et I10 à I13 (comprenant du trioléate de glycérol de synthèse ou d'autres huiles végétales).

#### EXEMPLE 4

On a préparé des compositions de bande de roulement « témoin » T5 et T6 et selon l'invention I14 à I17, pour pneumatiques de type « tourisme haut de gamme ». Le tableau 4 présente les résultats obtenus :

Tableau 4 :

	T5	T6	I14	I15	I16	I17
<b>FORMULATION (pce)</b>						
Matrice élastomère						
S-SBR B	50	80	100	100	100	100
S-SBR C	50	20	-	-	-	-
Charge renforçante :						
Silice « ZEOSIL 160MP »	88	42,5	88	88	42,5	42,5
N234	7,1	-	7,1	7,1	-	-
N134	-	52,5	-	-	52,5	52,5
Agent de couplage : TESPT (« Si 69 »)	7,1	3,5	7,1	7,1	3,5	3,5
Acide stéarique / ZnO	1 / 3,0	1 / 3,0	1 / 3,0	1 / 3,0	1 / 3,0	1 / 3,0
DPG (diphénylguanidine)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Anti-oxydant (6PPD)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
soufre / accélérateur (CBS) <sup>o</sup>	1,25 / 1,9	1,25 / 1,9	1,25 / 1,9	1,25 / 1,9	1,25 / 1,9	1,25 / 1,9
Huile aromatique « haute viscosité »	37,5	45,5	-	-	-	-
Trioléate de glycérol (de synthèse)	-	-	20	-	20	-
Huile de tournesol « oléique » (taux d'acide oléique de 85 %)	-	-	-	20	-	20
Résine plastifiante	-	-	12	12	17	17
Plastifiant total	37,5	45,5	32	32	37	37
<b>PROPRIETES</b>						
ML(1+4) à 100° C	116	109	72	75	80	82
Shore A	75,5	71	75,5	75	72	71,5
MA10 à 23° C	9,9	7,2	9,9	9,7	7,5	7,3
MA100 à 23° C	5,4	4,6	4,6	4,8	4,4	4,6
MA300 à 23° C	9	7,5	6,6	7,5	6,3	6,9
PH à 60° C	31	38	39	35	48	45



- Avec S-SBR B : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution (sans huile d'extension) présentant

- un taux d'enchaînements styréniques de 29 %,
- 5 un taux d'enchaînements trans-1,4 de 78 %,
- une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 58, et
- une température de transition vitreuse Tg de -50° C.

10 - Avec S-SBR C : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution (sans huile d'extension) présentant

- un taux d'enchaînements 1,2 de 24 %,
- un taux d'enchaînements styréniques de 40 %,
- une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 54, et
- une température de transition vitreuse Tg de -30° C.

15

- Avec résine plastifiante: résine à haute température de transition vitreuse (Tg) commercialisée par la société HERCULES sous la dénomination « R2495 », présentant :

- un taux d'enchaînements aliphatiques de 97 %,
- un taux d'enchaînements aromatiques de 0 %,
- 20 des masses moléculaires moyennes en nombre Mn et en poids Mw respectivement de 820 g/mol et 1060 g/mol, et
- une température de transition vitreuse Tg de 88° C.

25 Ces résultats montrent que l'utilisation d'un plastifiant conforme à cet exemple de l'invention, qui est totalement dépourvu d'huile extraite du pétrole (aromatique), dans les compositions de bande de roulement I14 à I17 selon l'invention comprenant un coupage de silice et de noir de carbone à titre de charge renforçante, permet d'améliorer très sensiblement l'aptitude à la mise en œuvre de ces compositions à l'état non réticulé, sans pénaliser les modules d'allongement ni les pertes hystérétiques à l'état réticulé, par rapport à l'utilisation  
30 d'un plastifiant constitué d'une huile aromatique dans les compositions « témoin » T5 et T6 (ces dernières compositions usuelles pour bande de roulement « haut de gamme », très rigides à l'état non réticulé, sont particulièrement difficiles à mettre en œuvre).

Dans cet exemple de réalisation de l'invention, on notera que l'utilisation de ladite résine plastifiante de haute Tg permet de régler la température de transition vitreuse (Tg) de la composition réticulée comprenant le trioléate de glycérol ou l'huile végétale, qui présentent tous deux une Tg relativement basse contrairement à ladite résine, de manière que la composition finalement obtenue présente sensiblement une même Tg qui soit adaptée aux performances d'adhérence sur sols secs ou humides, en dépit du remplacement de l'huile aromatique par le plastifiant selon l'invention.

### EXEMPLE 5

On a préparé des compositions de bande de roulement « témoin » T7 et selon l'invention I18 et I19, pour pneumatiques de type « tourisme ». Le tableau 5 présente les résultats obtenus :

Tableau 5 :

	T7	I18	I19
Matrice élastomère			
S-SBR A	70	-	-
S-SBR D	-	85	70
BR A	30	15	30
Charge renforçante :			
Silice « ZEOSIL 160MP »	80	80	80
N234	6	6	6
Agent de couplage : TESPT (« Si 69 »)	6,4	6,4	6,4
Acide stéarique / ZnO	2 / 2,5	2 / 2,5	2 / 2,5
DPG (diphénylguanidine)	1,5	9,5	12,5
Anti-oxydant (6PPD)	1,9	1,9	1,9
soufre / accélérateur (CBS) <sup>o</sup>	1,1 / 2	1,1 / 2	1,1 / 2
Huile aromatique « haute viscosité »	33,25	-	-
Huile paraffinique « haute viscosité »	-	13	-
Trioléate de glycérol (de synthèse)	-	15	17
Résine plastifiante de l'exemple 4 (« R2495 »)	-	-	15
Résistance des enveloppes (175/70 R14 « MXT ») à la séparation des nappes sommet			
Performance kilométrique	100	119	116
Longueur moyenne fissurée (mm)	25	21	27
Fraction soluble cyclohexane (%) dans la ceinture	10,7	8,9	8,5

Avec S-SBR D : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant  
un taux d'enchaînements styréniques de 25 %,  
un taux d'enchaînements 1,2 de 65 %,  
5 une viscosité Mooney ML(1+4) à 100°C de 54,  
une quantité d'huile d'extension égale à 0 pce, et  
une température de transition vitreuse Tg de -18° C.

Ces résultats montrent que la substitution partielle d'une huile plastifiante extraite du  
10 pétrole par un trioléate de glycérol, qui caractérise la composition de bande de roulement I18  
selon l'invention, permet d'améliorer la résistance à la séparation des nappes sommet de  
l'enveloppe dont la bande de roulement est constituée par ladite composition I18.

Ces résultats montrent également que l'utilisation d'une résine hydrocarbonée selon  
l'invention en combinaison avec le trioléate de glycérol (lequel remplace en totalité l'huile  
15 plastifiante extraite du pétrole), qui caractérise la composition de bande de roulement I19  
selon l'invention, permet également d'améliorer la résistance à la séparation des nappes  
sommet de l'enveloppe correspondante.

Comme en témoignent les résultats de fraction soluble FS (%), cette amélioration de  
l'endurance peut s'expliquer par le fait que le plastifiant de chaque composition conforme à  
20 l'invention a une tendance moindre à migrer dans le mélange de la ceinture.

## REVENDEICATIONS

1) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'une enveloppe de pneumatique, ladite composition étant à base d'au moins :

- un ou plusieurs élastomères diéniques, et

- un plastifiant comprenant un triester d'acide oléique de glycérol,

caractérisée en ce que ledit plastifiant comprend :

- selon une fraction massique allant de 45 % à 100 %, un ou plusieurs composés non extraits

du pétrole, synthétiques et/ou naturels, qui comprennent au moins un triester d'acide gras de glycérol, de telle manière que l'ensemble constitué par le ou les acides gras comprenne ledit acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 60 %, et

- selon une fraction massique allant de 55 % à 0 %, une ou plusieurs huiles plastifiantes extraites du pétrole, de type paraffinique, aromatique ou naphénique.

2) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ensemble constitué par ledit ou lesdits acides gras comprend de l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 70 %.

3) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'ensemble constitué par ledit ou lesdits acides gras comprend l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 85 %.

4) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit plastifiant comprend, à titre de composé non extrait du pétrole, au moins un composé synthétique constitué dudit triester d'acide oléique de glycérol.

5) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit plastifiant comprend, à titre de composé non extrait du pétrole, au moins un composé naturel comprenant une huile végétale, laquelle comprend lesdits triesters d'acides gras de glycérol.

6) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 5, caractérisée en ce que ladite huile végétale est une huile de tournesol.

5 7) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit plastifiant comprend, à titre de composé non extrait du pétrole, une huile de colza.

8) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit plastifiant comprend :

- 10 - ledit ou lesdits composés non extraits du pétrole selon une fraction massique allant de 60 % à 100 %, et  
- la ou lesdites huiles extraites du pétrole selon une fraction massique allant de 40 % à 0 %.

15 9) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit plastifiant comprend :

- ledit ou lesdits composés non extraits du pétrole selon une fraction massique allant de 80 % à 100 %, et  
- la ou lesdites huiles extraites du pétrole selon une fraction massique allant de 20 % à 0 %.

20 10) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit plastifiant comprend ledit ou lesdits composés non extraits du pétrole selon une fraction massique égale à 100 %.

25 11) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- ledit ou lesdits composés non extraits du pétrole, selon une quantité allant de 10 à 40 pce, et  
- ladite ou lesdites huiles extraites du pétrole, selon une quantité allant de 0 à 30 pce.

30 12) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- ledit ou lesdits composés non extraits du pétrole, selon une quantité allant de 20 à 35 pce, et  
- ladite ou lesdites huiles extraites du pétrole, selon une quantité allant de 0 à 20 pce.

13) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, à titre d'élastomère(s) diénique(s) :

- selon une quantité supérieure à 50 pce et allant jusqu'à 100 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques, ou élastomères majoritaires, présentant chacun une température de transition vitreuse comprise entre  $-65^{\circ}\text{C}$  et  $-10^{\circ}\text{C}$ , et
- selon une quantité inférieure à 50 pce et allant jusqu'à 0 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques, ou élastomères minoritaires, présentant chacun une température de transition vitreuse comprise entre  $-110^{\circ}\text{C}$  et  $-80^{\circ}\text{C}$ .

14) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 13, caractérisée en ce que :

- ledit ou lesdits élastomères diéniques majoritaires appartiennent au groupe constitué par des copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution, des copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion, des polyisoprènes naturels, des polyisoprènes de synthèse présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 95 % et par un mélange de ces élastomères, et
- ledit ou lesdits élastomères diéniques minoritaires comprennent des polybutadiènes présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %.

15) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle comprend des copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution présentant une température de transition vitreuse allant de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $-15^{\circ}\text{C}$  et un taux d'enchaînements trans-1,4 butadiène qui est supérieur à 50 %.

16) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle comprend des copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion présentant une température de transition vitreuse allant de  $-55^{\circ}\text{C}$  à  $-30^{\circ}\text{C}$ .

17) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon une des revendications 13 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend ledit ou lesdits élastomères diéniques majoritaires selon une quantité de 100 pce.

18) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon une des revendications 13 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage dudit ou desdits élastomères diéniques majoritaires avec ledit ou lesdits élastomères diéniques minoritaires.

5

19) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon les revendications 15 et 18, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution.

10

20) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon les revendications 16 et 18, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion.

15

21) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend du noir de carbone à titre de charge renforçante, selon une quantité allant de 60 pce à 200 pce.

22) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'elle comprend une charge blanche renforçante à titre de charge renforçante, selon une quantité égale ou supérieure à 70 pce.

23) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage de noir de carbone et d'une charge blanche renforçante, à titre de charge renforçante.

24) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, à titre de composé plastifiant non extrait du pétrole, au moins une résine plastifiante hydrocarbonée selon une quantité allant de 5 à 20 pce, cette résine étant miscible dans ledit ou lesdits élastomères diéniques et présentant une

30



température de transition vitreuse comprise entre 10° C et 150° C et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 g/mol et 2000 g/mol.

25) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 24, caractérisée en ce que ladite résine plastifiante présente une température de transition vitreuse allant de 30° C à 100° C, une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 1000 g/mol, et un indice de polymolécularité inférieur à 2.

26) Bande de roulement d'enveloppe de pneumatique, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'une composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes.

27) Enveloppe de pneumatique, caractérisée en ce qu'elle comporte une bande de roulement selon la revendication 26.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02558

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/103 C08L21/00 B60C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K B60C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 561 761 A (SEMPERIT AG) 22 September 1993 (1993-09-22) cited in the application abstract; claims; table 1 page 2, line 40 -page 3, line 14 ---	1-27
X	EP 0 524 164 A (SEMPERIT AG) 20 January 1993 (1993-01-20) cited in the application abstract; claims; example 4; tables page 2, line 46 -page 3, line 13 ---	1-27
X	EP 0 677 548 A (SEMPERIT AG) 18 October 1995 (1995-10-18) cited in the application abstract; claims; tables page 2, line 37 -page 3, line 15 --- -/--	1-27

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 2002

Date of mailing of the international search report

22/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02558

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 921 150 A (CONTINENTAL AG) 9 June 1999 (1999-06-09) abstract; claims; table 1 page 2, line 41 -page 3, line 30 -----	1-27

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/02558

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0561761	A	22-09-1993	AT	397372 B	25-03-1994
			AT	53692 A	15-08-1993
			EP	0561761 A1	22-09-1993
-----					
EP 0524164	A	20-01-1993	AT	396909 B	27-12-1993
			AT	144191 A	15-05-1993
			EP	0524164 A1	20-01-1993
			US	5252649 A	12-10-1993
-----					
EP 0677548	A	18-10-1995	AT	406683 B	25-07-2000
			AT	77294 A	15-12-1999
			EP	0677548 A1	18-10-1995
			JP	8302077 A	19-11-1996
			NO	951326 A	16-10-1995
-----					
EP 0921150	A	09-06-1999	DE	19754059 A1	24-06-1999
			EP	0921150 A1	09-06-1999
-----					

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 02/02558

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08K5/103 C08L21/00 B60C1/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K B60C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 561 761 A (SEMPERIT AG) 22 septembre 1993 (1993-09-22) cité dans la demande abrégé; revendications; tableau 1 page 2, ligne 40 -page 3, ligne 14 ---	1-27
X	EP 0 524 164 A (SEMPERIT AG) 20 janvier 1993 (1993-01-20) cité dans la demande abrégé; revendications; exemple 4; tableaux page 2, ligne 46 -page 3, ligne 13 ---	1-27
X	EP 0 677 548 A (SEMPERIT AG) 18 octobre 1995 (1995-10-18) cité dans la demande abrégé; revendications; tableaux page 2, ligne 37 -page 3, ligne 15 --- -/--	1-27

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 juillet 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/07/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mettler, R-M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 02/02558

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>EP 0 921 150 A (CONTINENTAL AG)            9 juin 1999 (1999-06-09)            abrégé; revendications; tableau 1            page 2, ligne 41 -page 3, ligne 30            -----</p>	1-27

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 02/02558

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0561761	A	22-09-1993	AT 397372 B	25-03-1994
			AT 53692 A	15-08-1993
			EP 0561761 A1	22-09-1993
EP 0524164	A	20-01-1993	AT 396909 B	27-12-1993
			AT 144191 A	15-05-1993
			EP 0524164 A1	20-01-1993
			US 5252649 A	12-10-1993
EP 0677548	A	18-10-1995	AT 406683 B	25-07-2000
			AT 77294 A	15-12-1999
			EP 0677548 A1	18-10-1995
			JP 8302077 A	19-11-1996
			NO 951326 A	16-10-1995
EP 0921150	A	09-06-1999	DE 19754059 A1	24-06-1999
			EP 0921150 A1	09-06-1999